

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年1月11日 (11.01.2001)

PCT

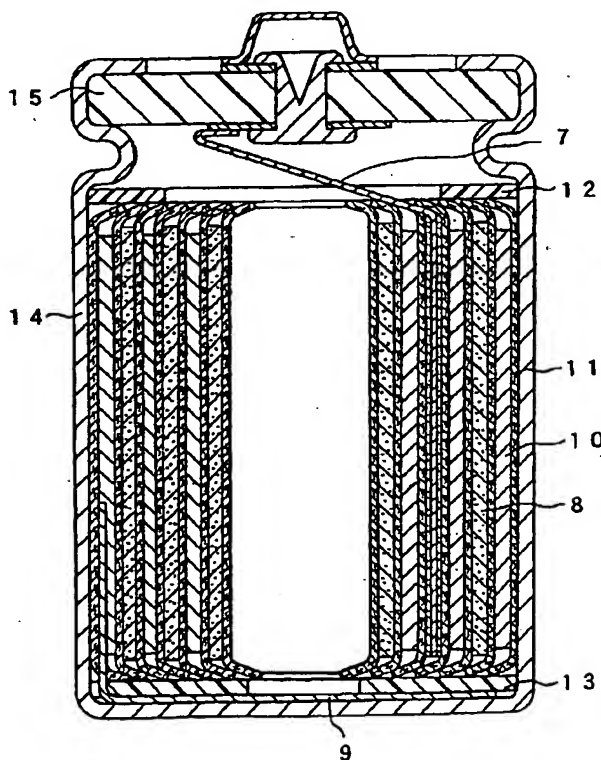
(10) 国際公開番号
WO 01/03210 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/40 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04283 TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市
大字門真1006番地 Osaka (JP).
(22) 国際出願日: 2000年6月28日 (28.06.2000) (72) 発明者; および
(25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 佐藤俊忠 (SATO,
Toshitada) [JP/JP]; 〒571-0064 大阪府門真市御堂町
(26) 国際公開の言語: 日本語 25-3 松幸寮 Osaka (JP). 武澤秀治 (TAKEZAWA, Hide-
haru) [JP/JP]; 〒576-0021 大阪府交野市妙見坂3-6-305
Osaka (JP). 美藤靖彦 (BITO, Yasubiko) [JP/JP]; 〒587-
(30) 優先権データ: 0032 大阪府南河内郡美原町さつき野東3-21-19 Os-
特願平11/188133 1999年7月1日 (01.07.1999) JP aka (JP). 松田宏夢 (MATSUDA, Hiromu) [JP/JP]; 〒666-
0261 兵庫県川辺郡猪名川町松尾台2-1-11 L209 Hyogo

[続葉有]

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: A non-aqueous electrolyte secondary cell which comprises a positive electrode capable of charging and discharging, a non-aqueous electrolyte and a negative electrode capable of charging and discharging and utilizes, as an active material of the negative electrode, a solid solution represented by formula (1): $Li_xM^1_yM^2_z$ wherein M^1 is at least one element selected from the group consisting of Ti, Zr, Mn, Co, Ni, Cu and Fe, M^2 is at least one element selected from the group consisting of Si and Sn, $0 \leq x < 10$, $0.1 \leq y \leq 10$, and $z = 1$.

[続葉有]

WO 01/03210 A1



(JP). 豊口吉徳 (TOYOGUCHI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒581-0003 大阪府八尾市本町2-9-4 Osaka (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

充放電可能な正極と、非水電解質と、充放電可能な負極とからなる非水電解質二次電池の負極活物質として、式 (1) :



(ここで、 M^1 は、Ti、Zr、Mn、Co、Ni、CuおよびFeよりなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、 M^2 は、SiおよびSnよりなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x < 10$ 、 $0.1 \leq y \leq 10$ および $z = 1$ である。)で示される固溶体を用いる。

明 細 書

非水電解質二次電池

技術分野

本発明は非水電解質二次電池に関する。さらに詳しくは、本発明は、電気容量が高く、デンドライトの発生が抑制された信頼性の高い負極を具備する非水電解質二次電池に関する。

背景技術

リチウムまたはリチウム化合物を負極に用いた非水電解質二次電池は、高電圧・高エネルギー密度が期待できる。従来、非水電解質二次電池の正極活物質としては、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 などの遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物が知られている。これらの結晶構造は、層状もしくはトンネル構造であり、その中にリチウムイオンが出入りできる。一方、負極活物質としては、金属リチウムが多く検討されてきた。しかし、金属リチウムを用いた場合、充電時にその表面に樹枝状のリチウム（デンドライト）が析出し、充放電効率が低下する。また、デンドライトが正極と接すると、電池の内部短絡を生じる。

これらの問題に対しては、デンドライトが成長しにくく、しかもリチウムを吸蔵・放出することができるリチウム－アルミニウムなどのリチウム合金を負極に用いる検討がなされている。しかし、リチウム合金を用いた場合、深い充放電を繰り返すと、電極の微細化が生じるなど、サイクル特性に問題がある。

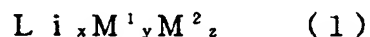
近年は、金属リチウムやリチウム合金よりも容量は小さいが、リチウ

ムを可逆的に吸蔵・放出でき、サイクル特性や安全性に優れた炭素材料が負極に用いられている。そして、さらなる非水電解質二次電池の高容量化を目指して、負極に酸化物を用いる検討もなされている。例えば結晶質の SnO や SnO_2 は、従来の WO_2 などに比べて高容量な負極材料である（特開平7-122274号公報、特開平7-235293号公報）。また、 SnSiO_3 や $\text{SnSi}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_3$ などの非晶質酸化物を負極に用いることで、電池のサイクル特性を改善する提案がなされている（特開平7-288123号公報）。しかし、未だ十分な特性は得られていない。

本発明は、前記実状に鑑み、充電時に負極がリチウムを吸蔵するためデンドライトが成長せず、高容量で充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、充放電可能な正極と、非水電解質と、充放電可能な負極とからなり、前記負極は式（1）：



（ここで、 M^1 は、 Ti 、 Zr 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu および Fe よりなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、 M^2 は、 Si および Sn よりなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x < 1.0$ 、 $0.1 \leq y \leq 1.0$ および $z = 1$ である。）で示される固溶体を活物質として有する非水電解質二次電池に関する。

式（1）で示される固溶体の平均粒径は、 $0.5 \sim 2.3 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、式（1）で示される固溶体の平均結晶粒径は、 $0.05 \sim 0.13 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

また、前記負極は、式（1）で示される固溶体100重量部に対して、

炭素材料を5～50重量部含んでいることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の非水電解質二次電池に用いる負極の電極特性を評価するために用いた試験セルの断面図である。

図2は、本発明の非水電解質二次電池の一例である円筒形電池の断面図である。

図3は、本発明に係る固溶体の一例である Fe_2Sn 、および $\alpha\text{-Fe}$ の粉末のX線回折図である。

図4は、本発明に係る固溶体の一例である Fe_2Sn を活物質として用いた負極の初期状態(a)、初回充電状態(b)、初回放電状態(c)および500サイクル経過後の放電状態(d)のX線回折図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、充放電可能な正極と、リチウム塩を溶解した非水溶媒からなる非水電解質と、充放電可能な負極とからなる非水電解質二次電池であって、前記負極は、活物質として、式(1): $\text{Li}_x\text{M}^1\text{M}^2_z$ で示される組成の合金を含んでいる。また、この合金は、 M^2 が M^1 の結晶構造に、あるいは M^1 が M^2 の結晶構造に溶け込んだ固溶体である。

式(1)中の M^1 は、Ti、Zr、Mn、Co、Ni、CuおよびFeよりなる群から選択された少なくとも1種の元素である。従って、 M^1 としては、2種以上の元素を組み合わせてもよい。ただし、固溶体の構造安定性の点からは、これらのうち1種のみを用いることが好ましい。

また、式(1)中の M^2 としては、優れた電池の充放電特性が得られるという理由で、SiおよびSnよりなる群から選択された少なくとも1種の元素を用いる。

ここで、 $0 \leq x < 10$ であり、デンドライトを効果的に抑制する観点からは、 $0 \leq x < 5$ であることが好ましい。

また、 $0.1 \leq y \leq 10$ である。 y が 0.1 未満になると、固溶体の構造が不安定となり、充放電反応において、活物質として用いられている固溶体の劣化がおこる。一方、 y が 10 を超えると、電池の容量が低くなる。

また、 $z = 1$ である。なお、 x の値は、電池の充放電反応による Li の吸蔵・放出により変化する。電池の製造直後には、 x は、一般に 0 である。

前記固溶体の結晶粒は、平均結晶粒径が $0.05 \sim 0.13 \mu m$ であることが望ましい。このように結晶粒径が小さいことにより、固溶体中に多くの結晶粒界が形成される。そして、その粒界が、リチウム吸蔵時の固溶体の膨張を最小限に抑制する働きを担う。

また、固溶体、すなわち活物質の粒径が小さいほど、その比表面積は増加し、電池反応の効率が向上する。しかし、粒径が小さすぎると、取り扱いの不便さや、電解質と固溶体との副反応などを生じるため、固溶体の平均粒径は $0.5 \sim 2.3 \mu m$ であることが望ましい。

また、負極はさらに、黒鉛、低結晶性炭素材料、アセチレンブラックなどの炭素材料を含むことが好ましく、その含有量は、前記固溶体 100 重量部に対して $5 \sim 50$ 重量部であることが好ましい。前記固溶体と炭素材料とを混合して負極に用いると、負極による電解液の保持性が向上し、充放電サイクル特性も向上する。しかし、炭素材料が多すぎると、活物質が高エネルギー密度であるという特徴を活かせず、電池の高容量化が困難になる。

前記固溶体は、例えばメカニカルアロイ法、液体急冷法、イオンビームスパッタリング法、真空蒸着法、メッキ法、CVD法（化学蒸着法）

のいずれかによって合成できる。なかでも、本発明に用いる固溶体は、特に液体急冷法やメカニカルアロイ法によれば、より容易に製造することができる。例えば液体急冷法では、原料の熔融物を単ロールにより $10^5 \sim 10^6 \text{ K/秒}$ の速度で急冷することができ、微少な結晶粒をもつ固溶体を得ることができる。また、メカニカルアロイ法では、微少な結晶粒が得られるとともに、従来の熱的手法では得られない固溶相を得ることが可能となる。

式(1)で示される固溶体としては、例えば FeSn_2 、 FeSn 、 Fe_2Sn 、 Fe_3Sn 、 CuSn 、 Cu_2Sn 、 Cu_3Sn 、 Cu_6Sn_5 、 TiSn 、 Ti_2Sn 、 Ti_3Sn 、 ZrSn 、 Zr_2Sn 、 MnSn 、 MnSn_2 、 Mn_2Sn 、 Mn_3Sn 、 CoSn 、 CoSn_2 、 Co_2Sn 、 Co_3Sn 、 NiSn 、 NiSn_2 、 Ni_2Sn 、 Ni_3Sn 、 FeSi 、 Fe_2Si 、 $\text{Fe}_{2.5}\text{Si}$ 、 $\text{Fe}_{2.3}\text{Si}$ 、 Fe_3Si 、 CuSi 、 Cu_2Si 、 Cu_3Si 、 TiSi 、 TiSi_2 、 Ti_2Si 、 Ti_3Si 、 ZrSi 、 Zr_2Si 、 MnSi 、 MnSi_2 、 Mn_2Si 、 Mn_3Si 、 CoSi 、 Co_2Si 、 Co_3Si 、 NiSi 、 NiSi_2 、 Ni_2Si などが挙げられる。

M^2 が M^1 の結晶構造に、または M^1 が M^2 の結晶構造に溶け込んだ相においては、 M^2 の周囲の M^1 が M^2 と、または M^1 の周囲の M^2 が M^1 と強固に結合している。そのため、このような固溶体は、リチウムの吸蔵によって、非常に結晶粒の小さな $\text{Li}-\text{M}^2$ 合金を形成し得ると考えられる。従って、前記固溶体を活物質として用いた負極においては、デンドライトの成長が抑制される他、活性な M^2 が容易に浮遊化せず、結晶構造が保たれ、効果的に負極のサイクル特性が改善されると考えられる。

本発明の非水電解質二次電池に用いる負極は、例えば以下のようにして製造される。まず、式(1)で示される固溶体100重量部に対し、

炭素材料 5 ～ 50 重量部、適量の結着剤および適量の電解液や溶剤を配合して混合する。そして、所定の形状に成形する。ここで、前記炭素材料としては、例えば黒鉛、アセチレンブラック、低結晶性炭素材料などが用いられる。また、結着剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン、SBR（スチレン-ブタジエン共重合ゴム）、ポリエチレン、ポリ4フッ化エチレンなどが好ましく用いられる。

本発明の非水電解質二次電池は、前記負極を用いる点以外、従来のものと同様にして得ることができる。したがって、従来から非水電解質二次電池に用いられている充放電可能な正極および非水電解質を特に制限なく用いることができる。

実施例

以下、本発明を実施例に基づいてより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

まず、以下の実施例および比較例で用いた図1に示す試験セルおよび図2に示す円筒形電池について説明する。試験セルは、本発明に係る固溶体を活物質として用いた負極の電極特性を評価するために用いた。また、円筒形電池は、本発明に係る固溶体を活物質として用いた負極を有する電池のサイクル特性を評価するために用いた。

試験セル

負極活物質（固溶体）の粉末 8.5 g、導電剤として黒鉛粉末 1 g および結着剤としてポリエチレン粉末 0.5 g を混合して合剤とした。この合剤 0.1 g を直径 17.5 mm の円板状に加圧成型して試験電極 1 とした。次いで、試験電極 1 を図1に示すようにケース 2 の中に置いた。そして、その上に微孔性ポリプロピレンのセパレータ 3 を置いた。次い

で、ケース 2 の中に非水電解液を注いだ。ここでは、1 モル／リットルとなるように過塩素酸リチウム (LiClO_4) をエチレンカーボネートおよびジメトキシエタンの等体積比の混合物に溶解してなる電解液を用いた。そして、内側に直径 17.5 mm の円板状の金属リチウム 4 が張り付けられ、外周部にポリプロピレンのガスケット 5 を付した封口板 6 でケース 2 を封口し、試験セルとした。

円筒形電池

負極活物質（固溶体）、導電剤として黒鉛粉末および結着剤としてポリ 4 フッ化エチレンを重量比で 60 : 30 : 1.0 の割合で混合した。そして、これに石油系溶剤を加えてペーストにした。得られたペーストを銅の芯材に塗布し、100℃で乾燥し、負極板とした。

一方、正極活物質である $\text{LiMn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ は、 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 および CoCO_3 を所定のモル比で混合し、900℃で加熱することにより合成した。そして、得られた活物質のうち、粒子の大きさが 100 メッシュ以下のものを分級した。次いで、正極活物質 100 g、導電剤として黒鉛粉末 10 g および結着剤としてポリ 4 フッ化エチレンの水性ディスパーション 8 g（樹脂成分）を混合した。そして、これに純水を加えてペーストにした。得られたペーストをチタンの芯材に塗布し、乾燥、圧延して正極板とした。

得られた正極板と負極板を用いて以下のようにして円筒形電池を組み立てた。スポット溶接にて取り付けした芯材と同材質の正極リード 7 を有する正極板 8 と、スポット溶接にて取り付けした芯材と同材質の負極リード 9 を有する負極板 10 との間に、両極板より幅の広い帯状の多孔性ポリプロピレンからなるセパレータ 11 を配した。そして、全体を捲回して電極体とした。次いで、電極体の上下それぞれにポリプロピレン製の

絶縁板 1 2 および 1 3 を配し、電槽 1 4 に挿入した。そして、電槽 1 4 の上部に段部を形成させた後、電槽 1 4 の中に、1 モル／リットルとなるように過塩素酸リチウム (LiClO_4) をエチレンカーボネートおよびジメトキシエタンの等体積比の混合物に溶解してなる電解液を注液した。そして、封口板 1 5 で電槽 1 4 の開口部を密閉した。

実施例 1 ～ 4 5

式 (1) で示される組成を有し、 M^1 の結晶構造に M^2 が溶け込んだ、または M^2 の結晶構造に M^1 が溶け込んだ固溶体を以下の手順で調製した。そして、これを負極活物質として用い、上述した試験セルおよび円筒形電池を組み立て、その評価を行った。

まず、表 1 に示す組成の固溶体を調製した。すなわち、原料である M^1 および M^2 を、それぞれ 1 種ずつ選択し、所定のモル比で混合した。次いで、前記混合物をステンレス鋼製のボール (直径 1 / 2 インチ) 20 個を入れた内容積 0.5 リットルのステンレス鋼製ポットミル中に入れ、アルゴン雰囲気下で封口した。このミルを 1 週間、回転数 60 r p m で作動させ、目的の固溶体を得た。得られた固溶体の平均粒径は、いずれも 0.5 ～ 2.3 μm の範囲であった。また、X 線回折図から算出した固溶体の平均結晶粒径は、いずれも 0.05 ～ 0.13 μm の範囲であった。

得られた固溶体のうち、 Fe_2Sn の X 線回折図を図 3 に示す。図 3 は、得られた Fe_2Sn が単一の固溶相を有し、Fe および Sn に帰属されるピークが存在しないことを示している。また、図 3 には、Fe - Sn 系の金属間化合物に帰属されるピークも観察できない。X 線回折図のピークシフトの詳細な解析の結果、この固溶体は、Fe の結晶構造 (b c c 構造) に Sn 原子が侵入してはいるが、b c c 構造を保っていることが

判明した。 Fe_2Sn 中の全てのSn原子がFeの結晶構造に侵入し、かつ、bcc構造を保つと仮定すると、その(100)面に帰属されるピーク位置は 43° と算出される。そして、この値は、図3から得られる実測値と一致する。このことから、実施例の Fe_2Sn は、SnがFeの結晶構造に侵入した固溶体であることがわかる。また、他の全ての実施例の固溶体も、 M^1 に M^2 が、あるいは M^2 に M^1 が溶け込んだ固溶体であることが確認された。

次いで、前記固溶体を試験電極に用いて試験セルを組み立てた。そして、2mAの定電流で、試験電極の電位が金属リチウムの対極に対して0Vになるまでカソード分極した(試験電極を負極と見た場合、充電に相当する。)。次に、試験電極の電位が金属リチウムの対極に対して1.5Vになるまでアノード分極した(試験電極を負極と見た場合、放電に相当する。)。その後、カソード分極・アノード分極を繰り返した。試験電極の活物質1gあたりの初回放電容量を表1に示す。

カソード分極後およびカソード分極・アノード分極をそれぞれ10回繰り返した後に、全ての試験セルを分解し、試験電極を取り出して観察した。このとき、いずれの電極表面にも金属リチウムの析出はみられなかった。このことから、実施例の固溶体を活物質として用いた電極の表面にはデンドライトが成長しにくいことがわかる。また、カソード分極後の試験電極を元素定量分析したところ、活物質中に含まれるリチウム量は、いずれも式(1)におけるxの範囲内($0 \leq x < 10$)であった。

次に、前記固溶体を負極に用いて円筒形電池を組み立てた。そして、 30°C で、得られた電池の充放電サイクルを繰り返した。そして、1サイクル目に対する100サイクル目の容量維持率を求めた。なお、このとき、充放電の電流は $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、充放電の電圧範囲は2.6~4.3Vとした。結果を表1に示す。

表 1

実施例番号	組成	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
1	FeSn	670	94
2	FeSn ₂	920	91
3	Fe ₂ Sn	530	97
4	Fe ₃ Sn	410	99
5	CuSn	520	94
6	Cu ₂ Sn	460	96
7	Cu ₃ Sn	350	99
8	TiSn	500	96
9	Ti ₂ Sn	420	97
10	Ti ₃ Sn	370	99
11	ZrSn	480	98
12	Zr ₂ Sn	400	98
13	MnSn	490	92
14	MnSn ₂	620	85
15	Mn ₂ Sn	400	99
16	Mn ₃ Sn	360	100
17	CoSn	570	91
18	Co ₂ Sn	490	95
19	Co ₃ Sn	400	99
20	NiSn	540	92
21	Ni ₂ Sn	460	95
22	Ni ₃ Sn	390	99
23	FeSi	520	94
24	Fe ₂ Si	460	96
25	Fe _{2.5} Si	350	99
26	Fe _{2.3} Si	500	96
27	Fe ₃ Si	420	97
28	CuSi	370	99
29	Cu ₂ Si	480	98
30	Cu ₃ Si	400	98
31	TiSi	350	94
32	Ti ₂ Si	360	92
33	Ti ₃ Si	580	94
34	ZrSi	520	93
35	Zr ₂ Si	410	95
36	MnSi	590	92
37	MnSi ₂	460	93
38	Mn ₂ Si	570	91
39	Mn ₃ Si	490	95
40	CoSi	540	92
41	Co ₂ Si	460	95
42	Co ₃ Si	390	99
43	NiSi	400	99
44	NiSi ₂	580	100
45	Ni ₂ Si	470	95

比較例 1～4

従来報告されているFe-Sn系金属間化合物（J. R. Dahnら、Journal of Electrochemical Society、146（2）414-422（1999））を活性物質として用いたこと以外は、前記実施例と同様の操作を行い、同様の評価を行った。

Fe-Sn系金属間化合物としては、表2に示した FeSn_2 、 FeSn 、 Fe_3Sn_2 および Fe_5Sn_3 の組成のものを用いた。これらの金属間化合物は、既報のように高速ボールミルを用い、さらに熱処理して調製した。評価の結果を表2に示す。

前記比較例の金属間化合物の平均粒径は、いずれも $1.8 \sim 2.6 \mu\text{m}$ の範囲であった。これは、熱処理により、一次粒子が凝集したためと考えられる。また、熱処理のため、比較例の金属間化合物の平均結晶粒径は、いずれも $0.37 \sim 1.9 \mu\text{m}$ と大きかった。

表 2

比較例番号	組成	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
1	FeSn_2	800	1
2	FeSn	250	3
3	Fe_3Sn_2	150	4
4	Fe_5Sn_3	100	5

表1および2の結果から、前記固溶体を負極に用いた実施例の電池は、高容量で容量維持率が高く、サイクル特性が優れていることがわかる。これに対し、比較例の電池は、容量維持率が著しく低く、容量も不十分なものが多いことがわかる。

ここで、組成が Fe_2Sn の固溶体を活性物質として用いた負極の初期状態（a）、初回充電状態（b）、初回放電状態（c）および500サイ

クル経過後の放電状態（d）のX線回折図を図4に示す。図4は、充放電反応を繰り返しても、固溶体の結晶構造に帰属されるピークがシフトしないことを示している。また、図4のいずれの回折図においても、 Li-Sn 合金の生成を示すピークがみられない。従って、実施例の固溶体が前記のように高容量かつ良好なサイクル特性を示す要因として、固溶体が、充放電を繰り返した後においても、初期の結晶構造を維持していることが挙げられる。

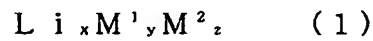
なお、前記実施例では、円筒形電池について説明したが、本発明の効果は、コイン型、角型、扁平型などの電池を組み立てた場合でも全く同様である。また、前記実施例では、固溶体をメカニカルアロイ法により調製したが、液体急冷法、イオンビームスパッタリング法、真空蒸着法、メッキ法およびCVD法で調製しても同様の効果が得られている。さらに、前記実施例では、正極に $\text{LiMn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ を用いたが、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 などを用いても同様の効果が得られている。

産業上の利用の可能性

以上のように、本発明によれば、高容量でサイクル特性に極めて優れた負極を用いるため、高エネルギー密度で、デンドライトによる短絡の起こらない信頼性の高い非水電解質二次電池を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 充放電可能な正極と、非水電解質と、充放電可能な負極とからなり、前記負極は式(1)：



(ここで、 M^1 は、Ti、Zr、Mn、Co、Ni、CuおよびFeよりなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、 M^2 は、SiおよびSnよりなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x < 1.0$ 、 $0.1 \leq y \leq 1.0$ および $z = 1$ である。)で示される固溶体を活物質として有する非水電解質二次電池。

2. 式(1)で示される固溶体の平均粒径は、 $0.5 \sim 2.3 \mu\text{m}$ である請求の範囲第1項に記載の非水電解質二次電池。

3. 式(1)で示される固溶体の平均結晶粒径は、 $0.05 \sim 0.13 \mu\text{m}$ である請求の範囲第1項または第2項に記載の非水電解質二次電池。

4. 前記負極が、式(1)で示される固溶体100重量部に対して炭素材料を5～50重量部含んでいる請求の範囲第1項に記載の非水電解質二次電池。

FIG. 1

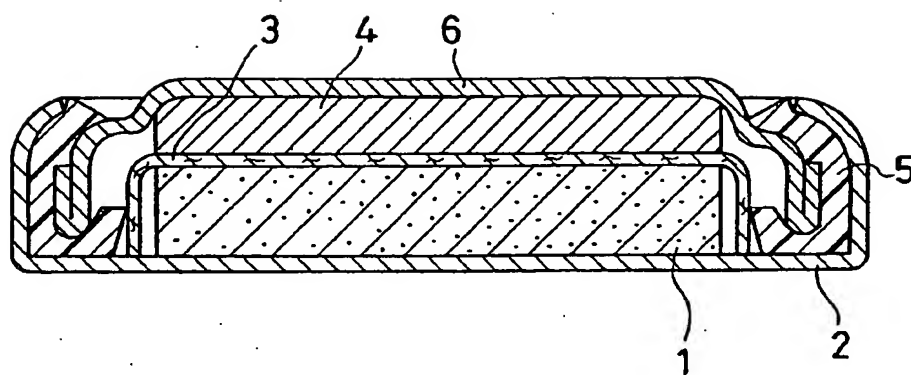


FIG. 2

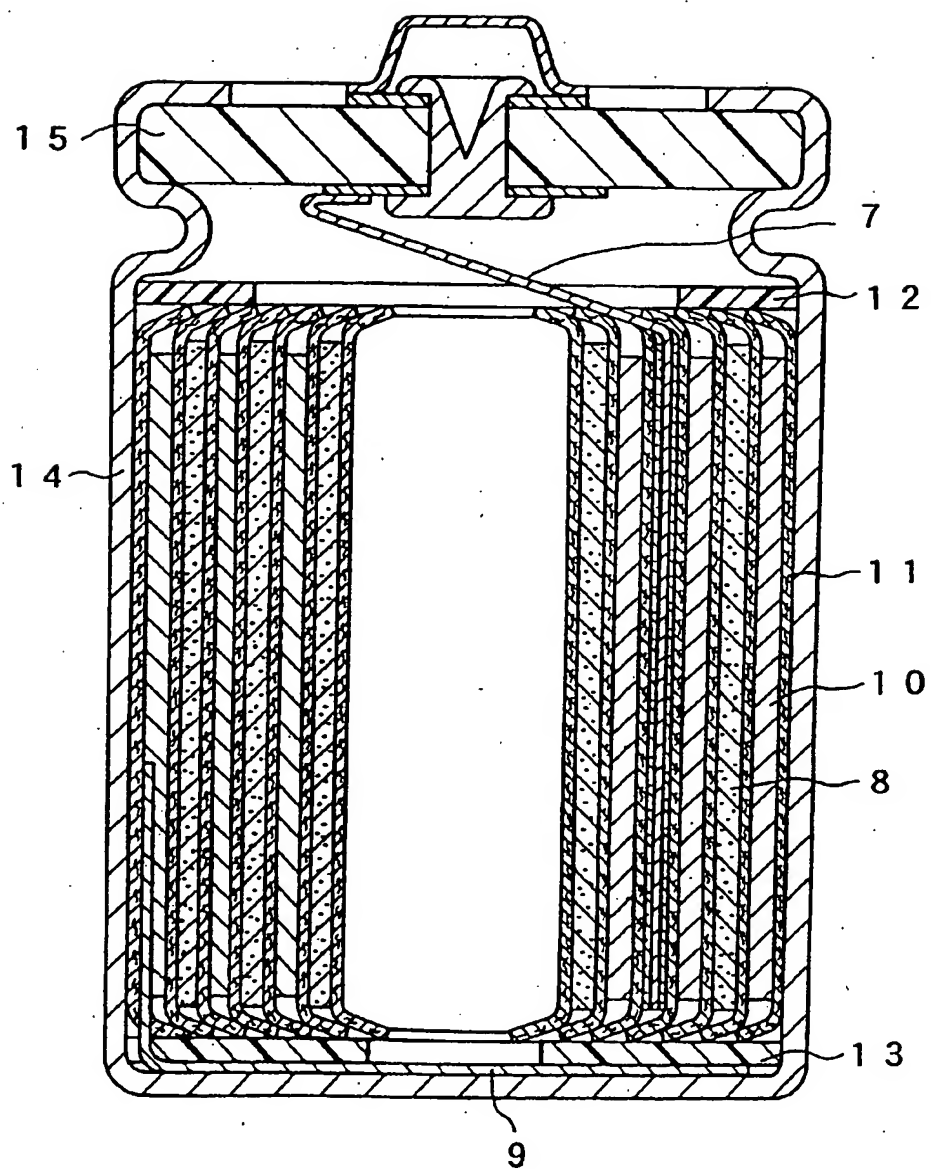


FIG. 3

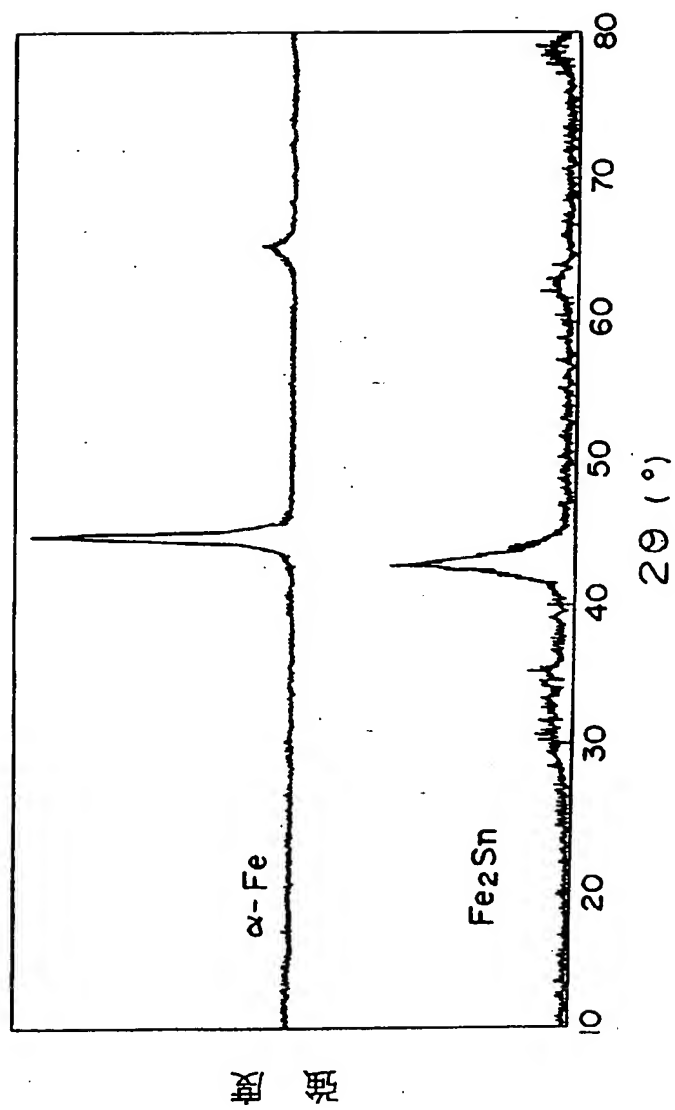


FIG. 4

